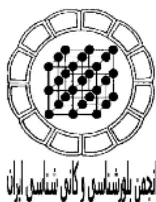
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال بیست و نهم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۱۴۰۰، از صفحهٔ ۹۳۳ تا ۹۴۲



اثر جانشانی کبالت بر ویژگی‌های ساختاری و کشسانی نانوذرات $MnFe_2O_4$

فاطمه اقدامی، احمد قلی زاده*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱/۲۴، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۳/۲۶)

چکیده: در این مقاله، نتایج بررسی جامع ویژگی‌های ساختاری و کشسانی نانوذرات $MnFe_{2-x}Co_xO_4$ (۲/۰۰، ۱/۶۰، ۱/۲۰، ۰/۸۰، ۰/۴۰، ۰/۰۰ = x) تهیه شده به روش سیترات-نیترات گزارش شده است. مشخصه‌های ساختاری با استفاده از پراش پرتو X و پالایش ریتولد بررسی شدند. نتایج نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار بلوری مکعبی با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ هستند که این با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ تأیید گردید. ثابت‌های کشسانی نمونه‌ها بر اساس پارامترهای ساختاری و هم‌چنین بسامدهای به‌دست آمده از طیف فروسرخ آنها محاسبه شدند. مقادیر سرعت‌های امواج طولی و عرضی به‌دست آمده از ثابت‌های نیرو برای تعیین مقادیر مدول یانگ، مدول سفتی، مدول حجمی و دمای دبای استفاده شدند. تغییر مقادیر کشسانی نمونه‌های مورد بررسی را می‌توان برحسب حضور یون کبالت و طول پیوند بدست آمده از روش ریتولد توضیح داد.

واژه‌های کلیدی: *فریت اسپینلی روش سیترات- نیترات؛ پراش پرتو ایکس؛ روش ریتولد؛ ویژگی‌های کشسانی.*

مقدمه

مواد اسپینل مکعبی با فرمول شیمیایی AB_2O_4 در ساختار مکعبی رخ‌مرکزدار (fcc) با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ تبلور می‌یابند و دارای ویژگی فری‌مغناطیس هستند. جانشانی کاتیون‌های مختلف در جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی منجر به تشکیل ساختارهای اسپینل عادی یا وارون می‌شود [۱-۵]. در ساختار عادی، کاتیون‌های دوظرفیتی A و کاتیون‌های سه-ظرفیتی B به ترتیب جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند، در حالی‌که در ساختار وارون، یون‌های دوظرفیتی و نیمی از یون‌های سه ظرفیتی در جایگاه‌های هشت‌وجهی و نیمی دیگر از یون‌های سه ظرفیتی در جایگاه-های چاروجهی قرار می‌گیرند [۶-۸].

روش زمان عبور تپ فراصوتی ($UPTT$) معمولترین راه برای تعیین دمای دبای و ثابت‌های کشسانی است [۹]. برای بررسی ویژگی‌های کشسانی فریت‌ها و گارنت‌ها، روشی بر پایه طیف‌سنجی فروسرخ توسط مودی و همکاران گسترش داده شد [۱۰]. دو روش برای بیان ویژگی‌های کشسانی بلورها وجود دارد: یکی بر حسب ثابت‌های سختی کشسانی (Cij که در آن i و j مقادیر ۱ تا ۶ را دارند) و دیگری بر حسب ثابت‌های نرمی کشسانی (Sij). در حالت کلی ۳۶ ثابت کشسانی وجود دارند که برای مواد همگن مانند فریت و گارنت، این تعداد به سه ثابت کاهش‌ناپذیر $C_{۱۱}$، $C_{۱۲}$ و $C_{۴۴}$ کاهش می‌یابند. هم‌چنین، وارون تانسور ثابت‌های سختی کشسانی، تانسور ثابت‌های نرمی کشسانی است. بر اساس گزارش‌های پیشین [۵،۶،۹،۱۰]، روش ساخت و جانشانی‌ها در فریت اسپینل بر مقادیر ثابت‌های سختی و نرمی کشسانی و دیگر پارامترهای کشسانی اثر دارند. ترکیب اسپینل مادر Fe_3O_4 به دو روش همرسوبی و سیترات-نیترات سنتز گردید [۵] و دیده شد که نمونه‌های تهیه‌شده به روش سیترات-نیترات کمیت‌های کشسانی بزرگتر و ویژگی‌های مکانیکی بهتری دارند. همچنین به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی فریت‌های اسپینل برای افزایش کارایی آنها، جانشانی-های مختلف انجام شده است [۶،۹،۱۰].

امروزه در میان فریت‌های اسپینل شناخته شده، نانوذرات

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۳۳۵۲۲۰۰۹۰، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.15.8]

[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.933]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.15.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.933]

فریت منگنز ($MnFe_2O_4$) با وادارندگی کوچک (از مرتبه چند اورستد) و مغناطش اشباع به نسبت بالا، سختی مکانیکی خوب، نفوذپذیری بالا و پایداری شیمیایی عالی گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان ماده مغناطیسی نرم در فن‌آوری و برنامه‌های کاربردی در مبدل‌ها، دستگاه‌های اطلاعات و ارتباطات و حسگرها هستند [۲ و ۱۱-۱۵]. در سال‌های اخیر پژوهش‌های بسیاری پیرامون نانوکامپوزیت و نانوساختارهای هسته-پوسته بر پایه نانوذرات $MnFe_2O_4$ به منظور بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها انجام شده است [۱۴،۱۵]. این در حالی است که نانوذرات $MnCo_2O_4$ به عنوان یک ماده فری-مغناطیس کمی سخت به دلیل ویژگی‌هایی چون میدان‌های ناهمسانگردی، مغناطوبلوری و پسماندزدایی مغناطیسی بالا در دمای اتاق، مغناطش اشباع معمولی، سختی مکانیکی و پایداری شیمیایی خوب و مقاومت الکتریکی بالا، انتخاب مناسبی برای کاربردهای فتوکاتالیزوری، الکتروشیمی و ابرخازن‌ها هستند [۱۶،۱۷]. در این راستا، در سال‌های اخیر برای بهبود کارایی این ترکیب در کاربردهای نام‌برده از کامپوزیت بر پایه آن با مواد دوبعدی و نانوساختارهای هسته-پوسته این ترکیب استفاده شده است.

در این پژوهش، اثر جانشانی کبالت بر ویژگی‌های ساختاری و کشسانی نانوذرات فریت منگنز بررسی شد. هرچند گزارش-های متعددی پیرامون ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات ترکیب‌های دوتایی $MnFe_2O_4$ و $MnCo_2O_4$ و همچنین اثر جانشانی کبالت به‌جای منگنز بر ویژگی‌های کشسانی ترکیب $MnFe_2O_4$ وجود دارد [۱۱-۱۷]، اما تابحال اثر جانشانی کبالت به‌جای آهن بر ویژگی‌های فیزیکی ترکیب $MnFe_2O_4$ بررسی نشده است. در ادامه، ثابت‌های کشسانی نمونه‌های تهیه شده به روش سیترات-نیترات بر اساس توزیع کاتیونی در جایگاهای هشت‌وجهی و چاروجهی و بسامدهای به-دست آمده از طیف فروسرخ نمونه‌ها محاسبه شدند. همچنین مقادیر مدول یانگ و نسبت پواسون برای راستاهای بلوری مختلف به‌دست آمد که می‌تواند به‌درک ویژگی‌های مکانیکی ترکیب‌های نانوذرات اسپینلی کمک کند.

روش بررسی

برای ساخت نمونه‌های $MnFe_{2-x}Co_xO_4$ با ۲٫۰۰، ۱٫۶۰، ۱٫۲۰، ۰٫۸۰، ۰٫۴۰، ۰٫۰۰ = x از روش سیترات-نیترات استفاده شد [۱۸]. مقدار مناسب از نیترات منگنز چهارآبه، نیترات کبالت شش‌آبه، نیترات آهن نه‌آبه و اسید سیتریک (جدول ۱) در کمترین مقدار آب یون‌زدایی شده حل گردیدند. پس از مخلوط کردن محلول همه نیترات‌ها با محلول اسید سیتریک با نسبت مولی ۱:۱، آن‌ها را روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا محلول همگن به دست آید. سپس، محلول به مدت دو ساعت در حمام آب $°C$ ۷۰ قرار داده شد تا ژلی صورتی و یا قهوه‌ای رنگ تشکیل شود. پس از آن، ژل برای ۱۵ ساعت در کوره با دمای $°C$ ۹۰ قرار داده شد. سپس ماده‌ی صورتی و یا قهوه‌ای رنگ ترد و شکننده را به طور کامل آسیاب کرده و پودر به دست آمده برای سه ساعت در کوره $°C$ ۵۰۰ تکلیس شد. نام اختصاری نمونه‌های با جانشانی‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده است.

الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌ها با پراش سنج *Bruker AXS* مدل *D8 Advanced* مجهز به لامپ *Cu-Kα* ($۳۰kV$ و ۳۵ mA) و صافی نیکل با تابش با طول‌موج Å ۱٫۵۴۰۴ در گستره‌ی زاویه‌ای ^{o} ۸۰-۲۰ = 2θ و در دمای اتاق ثبت شد. تحلیل ساختاری نمونه‌ها شامل تعیین دقیق ساختار بلوری، محاسبه زاویه‌های پیوندی، ثابت‌های شبکه و طول و جایگاه‌های اتمی با بسته نرم‌افزاری *Fullprof* انجام شد. اندازه متوسط بلورک‌های نمونه‌ها (D) بر اساس رابطه شرر به دست آمد [۵]. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) نمونه-ها با دستگاه پرکین- المر مدل *RXI*، در گستره عدد موجی ۴۰۰ تا $۲۰۰۰cm^{-1}$ ثبت گردید.

بحث و بررسی

ویژگی‌های ساختاری

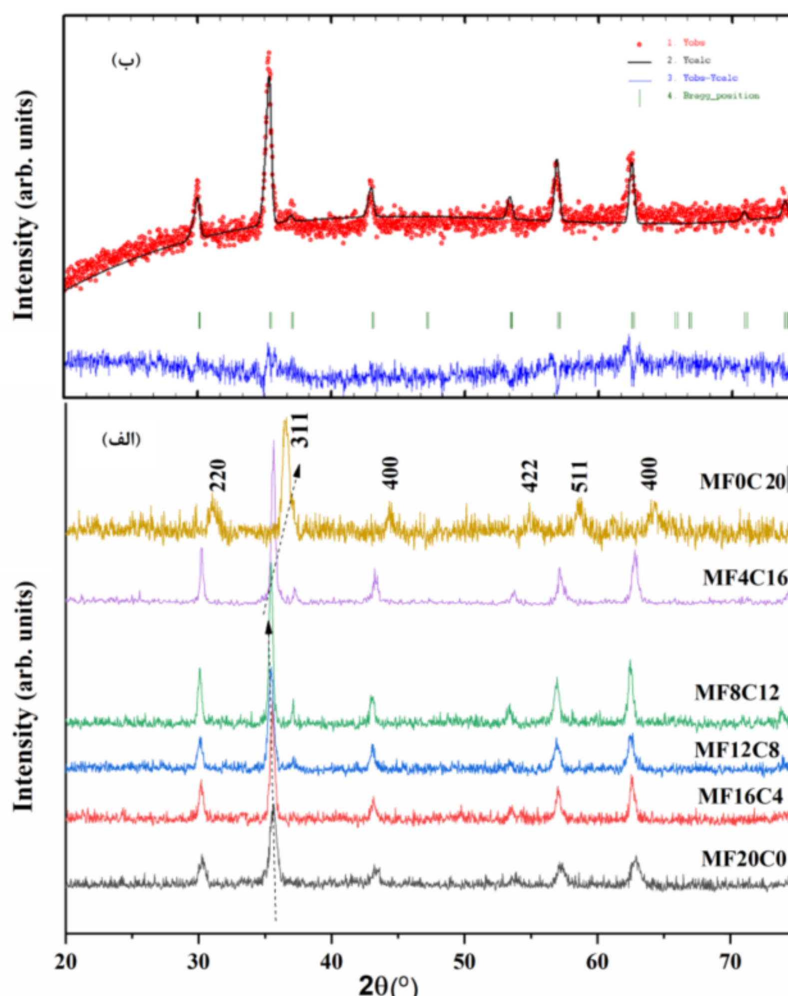
شکل ۱ الگوهای XRD نانوپودرهای $MnFe_{2-x}Co_xO_4$ (۲٫۰۰، ۱٫۶۰، ۱٫۲۰، ۰٫۸۰، ۰٫۴۰، x= ۰٫۰۰) را نشان می‌دهد. بررسی‌های ساختاری نمونه‌ها با بسته نرم‌افزاری X'pert گویای تشکیل ساختار اسپینل مکعبی با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ است که با داده‌های کارت استاندارد *JCPDF* با شماره ۰۰۳۳-۷۵ هم-خوانی دارد [۶]. هم‌چنین، هیچ اثری از فاز ناخالصی در الگو-های XRD نمونه‌ها دیده نشد. قله‌های ظاهر شده در ۳۰٫۳، ۳۵٫۸، ۴۳٫۵، ۵۳٫۶، ۵۸٫۶، $°$۶۳٫۳ را می‌توان به پراش از صفحه-های به ترتیب (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۰۰)

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.15.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.933]

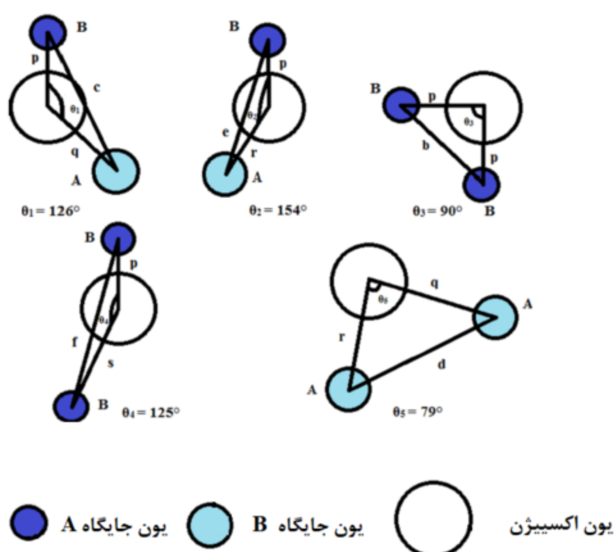
نسبت داد. شدیدترین قله در ۳۵٫۸° مربوط به صفحه (۳۱۱) است. به منظور بررسی دقیق‌تر تغییرات ساختاری، ثابت شبکه، زاویه و طول پیوندها (شکل ۲)، داده‌های پراشی نمونه‌ها با برنامه *Fullprof* بر اساس روش ریتولد برازش شدند که نتایج در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده‌اند. مقادیر طول پیوندهای به دست آمده در تعیین توزیع کاتیون‌های جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی برای محاسبه ثابت‌های کشسانی استفاده شدند.

جدول ۱ نسبت‌های مولی مواد اولیه برای تهیه یک گرم $MnFe_{2-x}Co_xO_4$.

ترکیب	نام اختصاری	x	$Mn(NO_3)_3.4H_2O$	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	$Co(NO_3).6H_2O$	$C_6H_8O_7$
$MnFe_2O_4$	MF20C0	۰٫۰۰	۱٫۰۸۸	۳٫۵۰۴	-	۶٫۶۶۴
$MnFe_{1.60}Co_{0.40}O_4$	MF16C4	۰٫۴۰	۱٫۰۸۳	۲٫۷۸۸	۰٫۳۱۶	۶٫۲۹۸
$MnFe_{1.20}Co_{0.80}O_4$	MF12C8	۰٫۸۰	۱٫۰۷۷	۲٫۰۸۰	۰٫۶۲۸	۵٫۹۵۰
$MnFe_{0.80}Co_{1.20}O_4$	MF8C12	۱٫۲۰	۱٫۰۷۲	۱٫۳۸۰	۰٫۹۳۷	۵٫۵۷۵
$MnFe_{0.40}Co_{1.60}O_4$	MF4C16	۱٫۶۰	۱٫۰۶۶	۰٫۶۸۶	۱٫۲۴۲	۵٫۲۲۰
$MnCo_{2.00}O_4$	MF0C20	۲٫۰۰	۱٫۰۶۰	-	۱٫۵۴۵	۴٫۸۶۸



شکل ۱ (الف) الگوهای *XRD* نانوذرات $MnFe_{2-x}Co_xO_4$ (ب) برازش الگوی *XRD* نمونه *MF12C8* به روش ریتولد.



شکل ۲ فاصله و طول پیوند جایگاه‌های A و B.

جدول ۲ پارامتر شبکه، اندازه بلورک، چگالی XRD، و کیفیت برازش الگوهای XRD به روش ریتولد (χ^2) برای نمونه‌های $MnFe_{2-x}Co_xO_4$

نمونه	a (Å)	D_{311} (nm)	ρ_{XRD} (g/cm^3)	χ^2
MF20C0	۸٫۳۸۵	۱۶٫۱۴	۵٫۲۴۵	۲٫۰۸
MF16C4	۸٫۳۹۲	۲۴٫۹۰	۵٫۲۳۷	۱٫۹۱
MF12C8	۸٫۳۹۸	۲۶٫۸۹	۵٫۲۲۷	۱٫۹۰
MF8C12	۸٫۴۰۱	۲۹٫۰۵	۵٫۲۶۰	۱٫۲۸
MF4C16	۸٫۳۵۷	۲۶٫۴۲	۵٫۳۸۰۰	۲٫۹۸
MF0C20	۸٫۱۵۵	۱۶٫۳۳	۵٫۶۷۱	۱٫۷۳

جدول ۳ طول و زاویه‌های پیوند بین یون‌ها در نمونه‌های $MnFe_{2-x}Co_xO_4$

	پیوندها	پارامتر	نمونه					
			MF0C0	MF16C4	MF12C8	MF8C12	MF4C16	MF0C20
طول پیوند (M_e-M_e)	*B-B*	b(Å)	۲٫۹۵۳	۲٫۹۶۲	۲٫۹۶۹	۲٫۹۷۰	۲٫۹۵۴	۲٫۸۸۳
	A-B	c(Å)	۳٫۳۶۳	۳٫۴۷۴	۳٫۴۸۱	۳٫۴۸۲	۳٫۴۶۴	۳٫۳۸۱
	A-B	e(Å)	۳٫۴۶۳	۳٫۴۷۴	۳٫۴۸۱	۳٫۴۸۲	۳٫۴۶۴	۳٫۴۲۱
	B-B	f(Å)	۲٫۹۵۳	۲٫۹۶۲	۲٫۹۶۹	۲٫۹۷۲	۲٫۹۵۴	۲٫۸۸۳
طول پیوند (M_e-O)	*B-O*	p(Å)	۲٫۰۲۸	۲٫۰۳۴	۲٫۰۳۵	۲٫۰۳۶	۲٫۰۲۴	۲٫۸۸۳
	B-O	s(Å)	۲٫۰۲۸	۲٫۰۳۴	۲٫۰۳۵	۲٫۰۳۶	۲٫۰۲۴	۲٫۹۵۴
	A-O	r(Å)	۱٫۹۱۵	۱٫۹۳۰	۱٫۹۴۹	۱٫۹۶۳	۱٫۹۲۵	۱٫۸۷۵
	A-O	q(Å)	۳٫۴۸۳	۳٫۵۰۴	۳٫۵۵۴	۳٫۶۳۴	۳٫۴۸۶	۳٫۴۰۱
زاویه پیوند	*A-O-B*	θ (۱)	۱۵۲٫۱۹	۱۵۲٫۲۰	۱۵۱٫۷۰	۱۵۱٫۸۹	۱۵۹٫۳۱	۱۵۹٫۲۰
	A-O-B	θ (۲)	۱۲۲٫۷۹	۱۲۲٫۶۰	۱۲۲٫۷	۱۲۱٫۳۹	۱۲۱٫۴۰۲	۱۲۷٫۹۹
	B-O-B	θ (۳)	۹۳٫۴۷	۹۲٫۷۰	۹۴٫۲۷	۹۲٫۸۷	۹۲٫۶۷۶	۹۲٫۶۱
	B-O-B	θ (۴)	۱۳۶٫۷۲	۱۳۷٫۲۰	۱۳۷٫۱۹	۱۳۶٫۹۹	۱۳۶٫۸۶	۱۳۶٫۸۱
	A-O-A	θ (۵)	۷۸٫۲۴	۷۸٫۱۱	۷۸٫۲۱	۷۸٫۲۰	۷۸٫۰۱	۷۸٫۱۵

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.15.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.933]

مکان شدیدترین قله با جانشانی کبالت به جای آهن تا ۱/۲ = x به سمت زاویه‌های کمتر و در ادامه جانشانی، به سمت زاویه‌های بزرگتر جابه‌جا می‌شود که نشانگر تغییرات ثابت شبکه است. شعاع یونی نه تنها به عدد هم‌آرایی عنصر بلکه به حالت یونی نیز بستگی دارد. مقادیر شعاع یونی Mn^{2+}، Co^{3+} و Fe^{3+} با عدد هم‌آرایی چهار در جایگاه چاروجهی A به ترتیب ۰/۶۲، ۰/۵۸ و Å ۰/۴۹ و با عدد هم‌آرایی شش در مکان هشت‌وجهی B به ترتیب ۰/۸۳، ۰/۵۴۵ و Å ۰/۶۴۵ هستند [۱۹]. با توجه به جدول‌های ۲ و ۳، دیده می‌شود که با تعویض Fe^{3+} با Co^{3+}، مقادیر ثابت شبکه، همچنین جایگاه یون اکسیژن و دیگر اتم‌ها تغییر می‌کند. تغییر در پارامترهای ساختاری با افزایش مقدار Co^{3+} (جدول ۳) نشان‌دهنده توزیع متفاوت کاتیون‌ها در این نمونه‌هاست.

چگالی XRD به صورت $\rho_{xrd} = \frac{8M}{Na^3}$ محاسبه می‌شود که M وزن مولکولی فریت‌ها و N عدد آووگادرو است [۷]. تغییرات یکنواخت مشاهده شده در چگالی با جانشانی کبالت (در جدول ۲) را می‌توان به برایند تغییرات در وزن مولکولی (M) در اثر جانشانی کبالت ($58/93g$) به جای آهن ($55/84g$) و تغییرات در ثابت شبکه (a) نسبت داد.

در یک اسپینل عادی $MnFe_2O_4$ در حالت کپه‌ای، حدود ۸۰٪ یون‌های Mn^{2+} جایگاه A و حدود ۲۰٪ آنها جایگاه B را اشغال می‌کنند [۲۰]. پارامتر وارونی از برابر قرار دادن ثابت شبکه به دست آمده به روش برازش ریتولد (جدول ۲) با مقدار نظری $a_{th} = \frac{8\sqrt{3}}{3}[(r_A + R_O) + \sqrt{3}(r_B + R_O)]$ برآورد شد؛ در این رابطه r_A و r_B شعاع‌های یونی اتم‌های شرکت کننده به‌ترتیب در جایگاه A و B هستند و R_o شعاع یونی اکسیژن است. با کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش ریزکرنش در نمونه‌ها، مقدار پارامتر وارونی افزایش می‌یابد [۵، ۱۲]. بنابراین با توجه به اندازه بلورک‌ها (جدول ۲) می‌توان گفت که در جانشانی‌های ابتدایی و پایانی، درصد یون‌های منگنز در جایگاه B بیشتر بوده و در جانشانی میانی کمترین مقدار منگنز در جایگاه B نشسته است. جدول ۳ نشان می‌دهد که طول پیوند فلز-اکسیژن در جایگاه A بسیار بیشتر از جایگاه B تغییر می‌کند و با افزایش جانشانی Co^{3+} تا ۱/۲ = x مقدار آن افزایش و در ادامه جانشانی کاهش می‌یابد.

مقادیر لبه چاروجهی مشترک (d_{AE})، لبه هشت‌وجهی مشترک (d_{BE})، لبه هشت‌وجهی غیرمشترک (d_{BEU})، طول پیوند چاروجهی (d_{AL})، طول پیوند هشت‌وجهی (d_{BL})و موقعیت مکانی اکسیژن ($u^{\bar{3}m}$ و $u^{\bar{4}3m}$) که در جدول ۴ معرفی شده در جدول ۵ آورده شده‌اند [۲۲،۲۱]. دو روش برای نمایش پارامتر اکسیژن در ساختار اسپینل وجود دارد: $u^{\bar{4}3m}$ و $u^{\bar{3}m}$ برای حالتی که مبدا یاخته یکه به ترتیب بر کاتیون جایگاه A با گروه نقطه‌ای $\bar{4}3m$ و در یک تهیجاه هشت‌وجهی با گروه نقطه‌ای $\bar{3}m$ در نظر گرفته می‌شود. مقادیر $u^{\bar{4}3m}$ و $u^{\bar{3}m}$ برای یک ساختار fcc آرمانی به ترتیب ۰/۳۷۵ و ۰/۲۵۰ هستند. بر اساس رابطه بین ثابت مادولونگ و پارامتر مکانی اکسیژن، یک مقدار مرزی برای ۰/۲۵۵۵ = u بین اسپینل عادی و وارون وجود دارد، به طوری که برای ساختار عادی، مقدار u بیش از ۰/۲۵۵۵ و برای ساختار وارون کوچکتر از این مقدار است [۲۲،۲۱]. چنان که در جدول ۵ دیده می‌شود، برای نمونه‌هایی با اندازه بلورک ۱۶ nm و وارونی بیشتر، یون‌های Mn^{2+} بیشتری جایگاه B را اشغال می‌کنند، در حالی که برای نمونه‌هایی با حد میانی جانشانی کبالت، اندازه بلورک ۲۹ nm و وارونی کمتر، یون‌های Mn^{2+} کمتری در جایگاه B می‌نشینند. به بیان دیگر، با جانشانی تا حد میانی، مقداری از یون‌های بزرگتر Mn^{2+} از جایگاه B به جایگاه A حرکت می‌کنند که این افزایش ثابت شبکه تا حد میانی جانشانی را توجیه می‌کند. به هرحال، افزایش d_{AE} و d_{BEU} و کاهش d_{BE} با افزایش جانشانی یون‌های کبالت تا حد میانی منجر به انتقال یون‌های بزرگتر Mn^{2+} از جایگاه B به جایگاه A، یون‌های کوچکتر Fe^{3+} از جایگاه A به جایگاه B و افزایش اندازه بلورک می‌شوند [۵، ۱۲]. بر این اساس، توزیع کاتیونی پیشنهاد شده برای یون‌ها در دو جایگاه هر نمونه در جدول ۶ ارائه شده است.

اندازه بلورک‌ها در نمونه‌ها (جدول ۲) یک بیشینه را در حد میانی جانشانی کبالت نشان می‌دهد. در نانوذرات فریت، تغییر در اندازه بلورک به تغییرات ثابت شبکه و ریزکرنش شبکه بلوری مربوط است [۲۳-۲۵]. نقش کبالت در تغییرات ثابت شبکه برای اندازه بلورک‌های نمونه‌های مورد بررسی مشهود است. به‌طورکلی در فریت اسپینل، کاهش پهنای قله‌های پراشی ناشی از افزایش اندازه بلورک و در نتیجه کاهش ریزکرنش شبکه‌ای است و سبب جابه‌جایی مکان قله‌ها به سمت زاویه‌های بیشتر (افزایش ثابت شبکه و حجم یاخته یکه) می‌شود. در اینجا بهبود بلورینگی (افزایش اندازه بلورک) تا حد میانی جانشانی کبالت می‌تواند ناشی از کاهش سهم ریزکرنش

شبکه‌ای باشد. در مورد ذرات کوچکتر، نسبت سطح به حجم بزرگ موجب کرنش‌ها و واپیچش‌هایی در ساختار نزدیک به سطح می‌شود. از اینرو برای نانوذرات، انتظار می‌رود که اختلاف انرژی یون‌های Fe^{3+} در دو جایگاه چاروجهی A و هشت‌وجهی B در مقایسه با اختلاف انرژی بین این دو وضعیت در مواد کپه‌ای کمتر بوده و سبب افزایش وارونگی شود [۲۳]. بنابراین، با کاهش بیشتر اندازه ذرات و افزایش نقش سطح، این تمایل به وارونگی بیشتر می‌شود. همچنین بر اساس گزارش‌های پیشین [۲۵،۲۴]، افزایش وارونگی در اثر بازتوزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های A و B در کاهش ثابت شبکه و پارامتر مکانی اکسیژن ساختار اسپینل نقش دارد. انتقال کسری از یون‌های دوظرفیتی به جایگاه‌های هشت‌وجهی B و در نتیجه فشار به یون‌های Fe^{3+} در جایگاه‌های هشت‌وجهی B و انتقال آنها به جایگاه‌های چاروجهی A منجر به افزایش وارونگی برخلاف اولویت‌های شیمیایی می‌شود [۲۳].

جدول ۴ پارامترهای مشخصه ساختار اسپینلی برای جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی [۲۲،۲۱].

لبه چاروجهی مشترک	$d_{AE} = a\sqrt{2}(2u^{\bar{4}3m} - \frac{1}{2})$
لبه هشت‌وجهی مشترک	$d_{BE} = a\sqrt{2}(1 - 2u^{\bar{4}3m})$
لبه هشت‌وجهی غیر مشترک	$d_{BEU} = a[4(u^{\bar{4}3m})^2 - 3u^{\bar{4}3m} + \frac{11}{16}]^{\frac{1}{2}}$
طول پیوند چاروجهی	$d_{AL} = a\sqrt{3}(u^{\bar{4}3m} - \frac{1}{4})$
طول پیوند هشت‌وجهی	$d_{BL} = a[3(u^{\bar{4}3m})^2 - \frac{11}{4}u^{\bar{4}3m} + \frac{43}{64}]^{\frac{1}{2}}$
موقعیت اکسیژن در جایگاه *A*	$u^{\bar{4}3m} = u^{\bar{3}m} + \frac{1}{8}$

جدول ۵ موقعیت مکانی اکسیژن در جایگاه *B* (u^{3m}) و در جایگاه *A* (u^{43m})، طول پیوند چهارگانه (d_{AL})، طول پیوند هشت گانه (d_{BL})، لبه چار-وجهی مشترک (d_{AE})، لبه هشت‌وجهی مشترک (d_{BE}) و لبه هشت‌وجهی غیر مشترک (d_{BEu}) معرفی شده در جدول ۴ برای ساختار اسپینلی نمونه‌ها.

نمونه	$u^{\bar{3}m}$ (Å)	$u^{\bar{4}3m}$ (Å)	d_{AE}(Å)	d_{BE}(Å)	d_{BEU}(Å)	d_{AL}(Å)	d_{BL}(Å)
MF0C0	۰/۲۵۷۴	۰/۳۸۲۴	۳/۱۲۸۶	۲/۷۷۸۸	۲/۹۵۶۳	۱/۹۱۵۸	۲/۰۲۸۷
MF16C4	۰/۲۵۸۳	۰/۳۸۳۳	۳/۱۵۸۴	۲/۷۶۶۹	۲/۹۶۵۹	۱/۹۳۴۱	۲/۰۲۲۸
MF12C8	۰/۲۵۸۷	۰/۳۸۳۷	۳/۱۷۵۳	۲/۷۶۲۹	۲/۹۷۸۲	۱/۹۴۴۴	۲/۰۲۹۲
MF8C12	۰/۲۵۸۶	۰/۳۸۳۶	۳/۱۵۳۵	۲/۷۶۶۳	۲/۹۷۳۴	۱/۹۴۴۳	۲/۰۳۰۶
MF4C16	۰/۲۵۸۰	۰/۳۸۳۰	۳/۱۴۳۶	۲/۷۶۵۴	۲/۹۵۷۶	۱/۹۲۵۰	۲/۰۲۴۵
MF0C20	۰/۲۵۷۸	۰/۳۸۲۸	۳/۰۶۲۳	۲/۷۰۳۴	۲/۹۰۳۷	۱/۸۷۵۸	۲/۹۷۷۲

جدول ۶ توزیع کاتیونی و مقادیر بسامدهای ارتعاشی و ثابت‌های نیرو در جایگاه‌های *A* و *B* برای نمونه‌های $MnFe_{2-x}Co_xO_4$

نمونه	توزیع کاتیونی در جایگاه‌های		υ_1 (cm^{-1})	υ_2 (cm^{-1})	K_t (N/m)	K_o (N/m)
	چاروجهی	هشت‌وجهی				
MF20C0	$Mn^{2+}_{0.63}Fe^{3+}_{0.37}$	$Mn^{2+}_{0.37}Fe^{3+}_{1.63}$	۶۲۶	۴۷۰	۱۶۵/۱	۱۳۰/۶
MF16C4	$Mn^{2+}_{0.70}Co^{3+}_{0.30}$	$Mn^{2+}_{0.30}Co^{3+}_{0.10}Fe^{3+}_{1.6}$	۵۸۵	۴۷۰	۱۴۶/۴	۱۳۱/۱
MF12C8	$Mn^{2+}_{0.75}Co^{3+}_{0.25}$	$Mn^{2+}_{0.25}Co^{3+}_{0.55}Fe^{3+}_{1.2}$	۵۸۱	۴۷۰	۱۴۳/۹	۱۳۲/۷
MF8C12	$Mn^{2+}_{0.80}Co^{3+}_{0.20}$	$Mn^{2+}_{0.20}Co^{3+}_{1.0}Fe^{3+}_{0.8}$	۵۹۳	۴۹۴	۱۴۹/۴	۱۴۸/۹
MF4C16	$Mn^{2+}_{0.75}Co^{3+}_{0.25}$	$Mn^{2+}_{0.25}Co^{3+}_{1.35}Fe^{3+}_{0.4}$	۵۹۷	۴۹۷	۱۵۱/۷	۱۵۱/۷
MF0C20	$Mn^{2+}_{0.42}Co^{3+}_{0.58}$	$Mn^{2+}_{0.58}Co^{3+}_{1.42}$	۶۲۰	۵۲۶	۱۶۹/۸	۱۶۹/۸

بررسی طیف *FTIR* نمونه‌ها

طیف‌های فروسرخ نمونه‌ها در گستره‌ی $400-4000 cm^{-1}$ در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. در ساختار اسپینل، قله جذبی حدود ۶۲۰ cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی (ν_1) پیوند یون فلزی جایگاه چاروجهی A و یون اکسیژن ($M_{tetra}-O$) نسبت داده می‌شود و قله جذبی ۴۷۰cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی (ν_2) بین یون‌های فلزی هشت‌وجهی جایگاه B و یون اکسیژن ($M_{octa}-O$) است [۲۷،۲۶]. بسامد دو جذب قوی υ_1 و υ_2 مربوط به ساختار اسپینل مکعبی در جدول ۶ آورده شده‌اند. حضور فقط این دو قله جذبی در گستره‌ی بسامدی زیر ۱۰۰۰ cm^{-1} و تغییرات آن‌ها با جانشانی کبالت به‌ترتیب بیانگر تشکیل ساختار اسپینل مکعبی و تغییر طول پیوند در جایگاه‌های A و B فریت اسپینل مکعبی است. مقادیر υ_1 و υ_2 داده شده در جدول ۶ نشان می‌دهد که بسامدهای جذبی به‌شدت به مقدار کبالت در ساختار اسپینل وابسته هستند.

افزون بر این، نوارهای جذب در ۱۶۲۸ و ۳۴۵۷ cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی هیدروکسیل (OH) ناشی از آب باقی مانده در نمونه هستند. قله‌های مشخصه در حدود ۲۳۵۲ و ۱۰۷۰ cm^{-1} نیز مربوط به مولکول CO_2 هستند که هنگام مخلوط کردن نمونه با KBr ظاهر شده‌اند. هم‌چنین قله‌های در ۲۸۵۰ و ۲۹۳۰ cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های مولکول‌های CH_2 و CH_3 هستند که از مخلوط کردن نمونه با اسید سیتریک ناشی شده‌اند. موقعیت قله‌ها می‌تواند در اثر عواملی چون روش تهیه، اندازه دانه و شرایط پخت تغییر کند. مقدار ν_1 تا نمونه *MF12C8* کاهش می‌یابد؛ این نشان می‌دهد که اتم با شعاع یا جرم بیشتر جایگزین آهن در مکان A شده است. البته، تا این مقدار جانشانی، مقدار ν_2 ثابت است که اشاره به ثابت بودن شعاع در جایگاه هشت‌وجهی دارد. از نمونه *MF8C12* به بعد، ν_1 و ν_2 هر دو افزایش می‌یابند که نشان‌دهنده تغییرات طول پیوند در دو جایگاه A و B است که با تغییرات ثابت شبکه و طول پیوندهای به دست آمده (جدول‌های ۲ تا ۴) همخوانی دارد.

ویژگی‌های کشسانی نمونه‌ها

ثابت‌های نیروی جایگاه‌های چاروجهی (K_t) و هشت‌وجهی (K_o) بر اساس روابط پیشنهاد شده توسط والدرون[1] به‌دست آمدند [۵-۶ و ۲۷-۲۸]:

$$K_t = 7.62 \times 10^{-7}\, \upsilon_1^2 M_A \quad \left(\frac{N}{m}\right) \qquad (1)$$

$$K_o = 10.62 \times 10^{-7}\, \upsilon_2^2 (M_B/2) \quad \left(\frac{N}{m}\right) \qquad (2)$$

که M_A و M_B به‌ترتیب وزن‌های مولکولی کاتیون‌های جایگاه‌های A و B بر پایه فرمول توزیع کاتیونی داده شده در جدول ۶ هستند. مقادیر K_t بزرگتر از K_o هستند که به رابطه تناسب معکوس بین ثابت‌های نیرو و طول پیوندها اشاره دارد. افزایش مقادیر K_t و K_o با جانشانی کبالت نشاندهنده قدرت بیشتر پیوند یونی در این نمونه‌هاست. برای سیستم فریت اسپینل، ثابت‌های کشسانی و دمای دبای را می‌توان بر پایه ثابت‌های نیرو که در گزارش‌های مختلف یافت می‌شود محاسبه کرد [۵]. ثابت نیروی متوسط، $K = (K_t + K_o)/2$، بر اساس $K = C_{11}\, a$ [۵-۶ و ۲۷] به ثابت سختی C_{11} و ثابت شبکه a وابسته است. سایر ثابت‌های سختی کشسانی نمونه‌ها بر اساس روش زیر محاسبه شدند.

در بلورهای مکعبی، سرعت امواج طولی (V_L) و عرضی (V_S) از روابط زیر به‌دست می‌آیند [۲۷]:

$$V_L = (C_{11}/\rho)^{1/2} \qquad (3)$$

$$V_S = (C_{44}/\rho)^{1/2} = V_L/\sqrt{3} \qquad (4)$$

هم‌چنین، مقادیر V_L و V_S در محاسبه ثابت سختی کشسانی C_{44} بر اساس رابطه (۴) استفاده می‌شوند. ثابت‌های سختی کشسانی در حد مقادیر به‌دست آمده برای دیگر فریت‌هاست [۲۷،۶،۵]. چنان که در جدول ۷ دیده می‌شود، ثابت‌های نیروی نمونه‌ها با افزایش کبالت تا $x = 1$ کاهش و برای $x > 1$ افزایش می‌یابند که آن را می‌توان به حضور کبالت و کاهش طول پیوند بین اتم‌ها در ارتباط دانست [۶،۵]. هم‌چنین، تغییرات ثابت‌های نیرو را می‌توان به تغییر در طول پیوند کاتیون-اکسیژن (جدول ۳) نسبت داد، زیرا با کاهش طول پیوند نمونه‌ها، انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوندها و در نتیجه ثابت‌های نیرو افزایش می‌یابند.

با توجه به داده‌های جدول ۷، می‌توان گفت که سرعت امواج طولی بیش از امواج عرضی است. این امر را می‌توان چنین توضیح داد که یک موج با عبور از یک ماده، ذرات آن را برای انتقال انرژی به ارتعاش وامی‌دارد. ذرات ارتعاشی به ذرات دیگر برخورد کرده و موجب ارتعاش آنها می‌شوند. در مورد امواج عرضی، ذره‌ای که در محیط، عمود بر راستای انتشار موج حرکت می‌کند نیاز به انرژی بیشتری برای ارتعاش ذرات همسایه دارد [۲۸،۲۷،۶،۵] که منجر به کاهش انرژی امواج

1- Waldron

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.15.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.933]

می‌شود. همچنین مقادیر سرعت امواج طولی و عرضی در نمونه‌ها با افزایش کبالت تا $x = 1$ کاهش و برای $x > 1$ افزایش می‌یابند که آن را می‌توان به حضور کبالت و کاهش طول پیوند بین اتمها مربوط دانست.

با استفاده از مقادیر V_L و V_S محاسبه شده، سرعت میانگین موج (V_m) را می‌توان بر پایه رابطه زیر بدست آورد [۲۷،۶،۵]:

$$\frac{3}{V_m^3} = \frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_S^3} \qquad (۵)$$

و سپس دمای دبای (θ_D) را بر اساس مقدار V_m محاسبه کرد [۲۷،۶،۵]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3\rho q N_A}{4\pi M}\right]^{1/3} V_m \qquad (۶)$$

که در آن h ثابت پلانک، k_B ثابت بولتزمن، M وزن مولکولی، q تعداد اتمها در یک واحد فرمولی و ρ چگالی نمونه‌ها هستند. مقادیر V_m و θ_D به دست آمده در جدول ۳ داده شده‌اند. کاهش دمای دبای موجب کاهش مدول سفتی (G) می‌شود. با توجه به جدول ۷، دمای دبای همه نمونه‌ها با افزایش کبالت تا $x = 1$ کاهش و برای $x > 1$ افزایش می‌یابد که آن را می‌توان به حضور کبالت و کاهش طول پیوند بین اتمها مربوط دانست. این تغییرات می‌تواند ناشی از تغییرات در اعداد موج جذب‌های *IR* باشد و این نتایج با مقادیر مدول‌های کشسانی که در ادامه به‌دست می‌آیند قابل توجیه هستند. مقادیر به دست آمده (جدول ۷) در حد مقادیر گزارش شده برای سایر نمونه‌های فریت [۲۷،۶،۵] هستند.

سرعت‌های V_L و V_S را همچنین می‌توان برای محاسبه مدول طولی (L) و مدول سفتی (G) استفاده کرد. نسبت پواسون (σ) که در محاسبه ثابت سختی کشسان (C_{12}) به کار می‌رود از روابط زیر به‌دست می‌آیند [۲۷،۶،۵]:

$$L = \rho (V_l)^2 \qquad (۷)$$

$$G = \rho (V_s)^2 \qquad (۸)$$

$$\sigma = (L - 2G)/(2(L - G)) \qquad (۹)$$

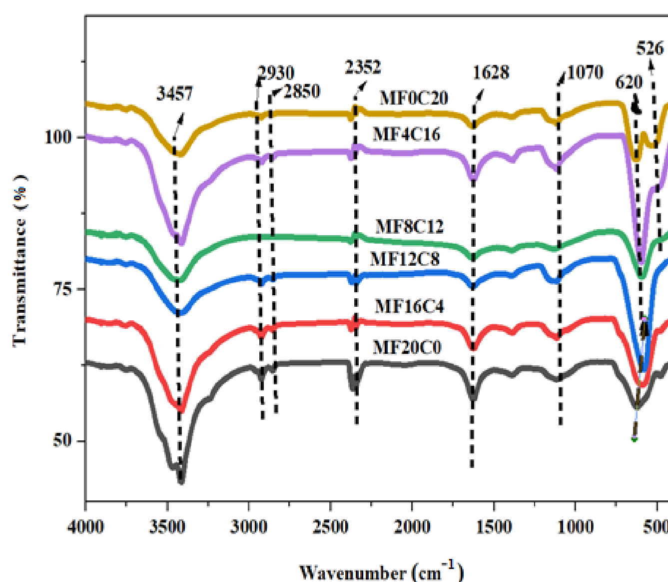
$$C_{12} = \sigma C_{11}/(1 - \sigma) \qquad (۱۰)$$

مقادیر محاسبه شده در جدول ۸ آورده شده‌اند. نسبت پواسون بدست آمده برای نمونه‌ها ($\sigma =$ ۰٫۲۳۵۴۵) در گستره ۰٫۹− تا ۰٫۵ است که با نظریه کشسان همسانگرد همخوانی دارد [۵]. مدول یانگ (E) و مدول حجمی (B) نیز بر پایه ثابت‌های سختی C_{11} و C_{12} از روابط زیر به دست آمدند [۲۷،۶،۵]:

$$E = (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})/(C_{11} + C_{12}) \qquad (۱۱)$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \qquad (۱۲)$$

مقادیر مدول یانگ و مدول حجمی همه نمونه‌ها که در جدول ۸ ارائه شده‌اند، با افزایش کبالت تا $x = 1$ کاهش و برای $x > 1$ افزایش می‌یابند که آن را می‌توان به حضور کبالت و کاهش طول پیوند بین اتمها مربوط دانست. البته، باید توجه داشت که مدول یانگ $E(hkl)$ و نسبت پواسون $\sigma(hkl,\theta)$ دو پارامتر ناهمسانگرد و وابسته به یک راستای بلوری ویژه هستند که با استفاده از ثابت‌های نرمی کشسان مستقل s_{11}، s_{12} و s_{44} برای یک بلور مکعبی بر پایه ثابت‌های سختی کشسانی (C_{ij}) بدست می‌آیند [۵].



شکل ۳ طیف *FTIR* نمونه‌های $MnFe_{2-x}Co_xO_4$

جدول ۷ مقادیر ثابت نیروی میانگین و سختی کشسانی، سرعت امواج برشی، طولی و میانگین موج و دمای دبای نمونه‌ها.

نمونه	K(N/m)	C_{11}(GPa)	V_L(m/s)	V_S(m/s)	C_{44}(GPa)	V_m(m/s)	Θ_D(K)
MF20C0	۱۴۷٫۸	۱۷۶٫۳۱	۵۷۹۷٫۸	۳۴۱۰٫۵	۵۸٫۷۷	۳۷۷۹٫۹	۵۳۹٫۱۶
MF16C4	۱۳۸٫۷	۱۶۵٫۳۰	۵۶۱۸٫۲	۳۳۰۴٫۸	۵۵٫۱۰	۳۶۶۲٫۸	۵۲۱/۲۶
MF12C8	۱۳۸٫۳	۱۶۴٫۳۹	۵۶۱۳٫۲	۳۳۰۱٫۸	۵۴٫۸۹	۳۶۵۹٫۵	۵۱۹٫۵۴
MF8C12	۱۴۸٫۹	۱۷۷٫۲۷	۵۸۰۵٫۳	۳۴۱۴٫۸	۵۹٫۰۹	۳۷۸۴٫۸	۵۳۷٫۵۱
MF4C16	۱۵۱٫۸	۱۸۱٫۶۳	۵۸۱۰٫۴	۳۴۱۷٫۸	۶۰٫۵۴	۳۷۸۸٫۱	۵۴۱٫۰۸
MF0C20	۱۶۸٫۷	۲۰۶٫۹۱	۶۰۴۰٫۳	۳۵۵۳٫۱	۶۸٫۹۷	۳۹۳۸٫۰	۵۷۱٫۴۷

جدول ۸ مقادیر مدول طولی، مدول سفتی، ثابت سختی کشسانی، مدول یانگ و مدول حجمی نمونه‌ها.

نمونه	L(GPa)	G(GPa)	σ	C_{12}(GPa)	E(GPa)	B(GPa)
MF20C0	۱۷۶٫۳	۶۱٫۰۰	.٫۲۳۵۴۵	۵۴٫۲۹	۱۵۰٫۷	۹۴٫۹۶
MF16C4	۱۶۵٫۳	۵۷٫۱۹	۰٫۲۳۵۴۵	۵۰٫۹۰	۱۴۱٫۳	۸۹٫۰۴
MF12C8	۱۶۴٫۷	۵۶٫۹۸	۰٫۲۳۵۴۵	۵۰٫۷۲	۱۴۰٫۸	۸۸٫۷۱
MF8C12	۱۷۷٫۳	۶۱٫۳۴	.٫۲۳۵۴۵	۵۴٫۵۹	۱۵۱٫۶	۹۵٫۴۸
MF4C16	۱۸۱٫۶	۶۲٫۸۴	۰٫۲۳۵۴۵	۵۵٫۹۳	۱۵۵٫۳	۹۷٫۸۳
MF0C20	۲۰۶٫۹	۷۱٫۵۹	۰٫۲۳۵۴۵	۶۳٫۷۲	۱۷۶٫۹	۱۱۱٫۴۵

برداشت

بررسی‌های ساختاری فریت منگنز جانشانی شده با کبالت با بسته نرم‌افزاری X'Pert تشکیل یک ساختار اسپینل مکعبی خالص با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ را نشان داد که این با طیف FT-IR نمونه‌ها نیز تأیید شد. ثابت شبکه (a) نمونه‌ها با جانشانی تا x = ۱٫۲ افزایش و سپس کاهش می‌یابد که این براساس تغییرات شعاع یونی در جایگاه‌های چاروجهی و هشت-وجهی توضیح داده شد. تغییر اندازه بلورک نمونه‌ها با جانشانی رفتاری مشابه با ثابت شبکه (a) نشان داد. مقادیر ثابت‌های ؟ همه نمونه‌ها با افزایش کبالت تا x = ۱ کاهش و برای ۱ < x افزایش می‌یابند که آن را می‌توان به حضور کبالت و کاهش طول پیوند بین اتم‌ها مربوط دانست. هم‌چنین ثابت‌های کشسانی نمونه اسپینل کبالت-منگنز بیش از نمونه اسپینل فریت منگنز است. برتری کمیت‌های مکانیکی اسپینل کبالت-منگنز از جمله ثابت‌های کشسانی، مدول یانگ و مدول حجمی ناشی از نیروهای پیوندی ساختار اسپینل کبالت-منگنز به دلیل ارتباط مستقیم با استحکام مواد در شرایط مختلف در صنعت اهمیت بسیاری دارد. بالاتر بودن دمای دبای که از ویژگی‌های ترمودینامیکی این مواد است، در کاربردهای وابسته به پایداری گرمایی مهم است. همچنین، بالاتر بودن سرعت‌های امواج طولی و عرضی منجر به کاربرد این مواد به‌عنوان قطعاتی که در آن‌ها سرعت انتشار امواج صوتی اهمیت دارد می‌شود.

مراجع

[1] Niaifar M., Shalilian H., Hassanpour A., Omigian J., "*Synthesis and investigation on structural and magnetic properties of Cu doped Ni Zn ferrite nanopowders prepared via sol-gel method*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2013; 21 (3) :511-518.

[2] Niaifar M., Morahemi F., Hassanpour A., Omigian J., "*Synthesize and Investigation of Magnetic and Structural Properties of $MnFe_2O_4$ Nanoparticles Substituted by Co^{2+}*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2014; 22 (1) :149-154.

[3] Blooki F., Khandan Fadafan H., Lotfi Orimi R., "*Effect of Mn^{2+} substitution on the structure and magnetic properties of nanosized $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ (x = 0, 0.25, 0.35, 0.5) ferrites prepared by co-precipitation method*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2015; 23 (2) :285-294.

[4] Khedri H., Gholizadeh A., Malekzadeh A., "*Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2016; 24 (2) :297-308.

[5] Ahmad Gholizadeh, "*A comparative study of physical properties in Fe_3O_4 nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods*", Journal of the American Ceramic Society 100(8) (2017) 3577-3588.

[6] N. Shamgani, A. Gholizadeh, "*Structural, magnetic and elastic properties of $Mn_{0.3-x}Mg_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_3O_4$ nanoparticles"*, Ceramics International 45 (2019) 239–246.

[7] Ahmad Gholizadeh, *A comparative study of the physical properties of Cu-Zn ferrites annealed under different atmospheres and temperatures: Magnetic enhancement of $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles by a reducing atmosphere*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 452 (2018) 389–397.

properties of bismuth ferrite", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2019; 26 (4):1013-1026.

[19] R.D. T. Shannon, C. Tfc Prewitt. *Effective ionic radii in oxides and fluorides.* Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 25.5 (1969) 925-946.

[20] Khairul Islam, Manjurul Haque, Arup Kumar, Amitra Hoq, Fahmeed Hyder and Sheikh Manjura Hoque. *Manganese Ferrite Nanoparticles ($MnFe_2O_4$):Size Dependence for Hyperthermia and Negative/Positive Contrast Enhancement in MRI.* Nanomaterials 2020, 10, 2297; doi:10.3390/nano10112297.

[21] B. Rajesh Babu, K. V. Ramesh, M. S. R. Prasad, Y. Purushotham, *Structural, Magnetic, and Dielectric Properties of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Al_xFe_{2-x}O_4$ Nanoferrites*, J. Supercond. Nov. Magn. (2016) 29:939–950.

[22] K. Rajasekhar Babu, M. Purnachandra Rao, P. S. V. Subba Rao, K. Rama Rao, B. Kishore Babu, B. Rajesh Babu, *Structural and Magnetic Properties of Cu^{2+} Substituted Co–Zn Ferrite Nanoparticles, Synthesized by Sol–Gel Combustion Method*, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 27(2017), DOI: 10.1007/s10904-017-0499-7.

[23] M. Atif, S.K. Hasanain, M. Nadeem, "*Magnetization of sol–gel prepared zinc ferrite nanoparticles:Effects of inversion and particle size*", Solid State Communications 138 (2006) 416–421.

[24] V. Šepelák , L. Wilde, U. Steinike, K.D. Becker, "*Thermal stability of the non-equilibrium cation distribution in nanocrystalline high-energy milled spinel ferrite*", Materials Science and Engineering A 375–377 (2004) 865–868

[25] M. Mozaffari Eghbali, M. Arani, J. Amighian, "*The effect of cation distribution on magnetization of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles",* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010) 3240-3244.

[26] A. Gholizadeh, M. Beyranvand, *Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of $Mg_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles*, Physica B: Physics of Condensed Matter, 584 (2020) 412079.

[27] M. Beyranvand, A. Gholizadeh, *Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of $Mn_{0.3-x}Cd_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31(7),2020,5124-5140.

[28] R. D. Waldron. *Infrared Spectra of Ferrites*. Physical Review, 1955, vol. 99, pp. 1727-1735.

[8] A. Gholizadeh, E. Jafari, *"Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nano-particles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere."* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 422 (2017) 328-336.

[9] S. M. Patange, Sagar E. Shirsath, K.S. Lohar, S. G. Algude, S. R. Kamble, N. Kulkarni, D. R. Mane, K. M. Jadhav "*Infrared spectral and elastic moduli study of $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$ nanocrystalline ferrites*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, vol. 325, pp. 107–111.

[10] K. B. Modi, "*Elastic moduli determination through IR spectroscopy for zinc substituted copper ferri chromates*", Journal of Materials Science, 2004, vol. 39, pp. 2887–2890.

[11] Oleksandr Yelenich, Sergii Solopan, Taras Kolodiazhnyi, Yuliya Tykhonenko, Alexandr Tovstolytkin and Anatolii Belous, "*Magnetic Properties and AC Losses in AFe_2O_4 (A = Mn, Co, Ni, Zn) Nanoparticles Synthesized from Nonaqueous Solution"*, Journal of Chemistry, Vol. 2015, Article ID 532198, 9 pages, http://dx.doi.org/10.1155/2015/532198.

[12] B Aslibeiki, P Kameli, H Salamati, M Eshraghi and T Tahmasebi "*Superspin glass state in $MnFe_2O_4$ nanoparticles.*" Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322.19 (2010): 2929-2934.

[13] Amit S. Bandekar, Paresh S. Gaikar, Ankita P. Angre, Aishwarya M. Chaughule4 & Nana S. Pradhan, *Effect of Annealing on Microstructure and Magnetic Properties of Mn Ferrite Powder*, J. Biol. Chem. Chron. 5 [3] (2019) 74-78.

[14] Md. Amir, U. Kurtan, A. Baykal, H. Sözeri, *$MnFe_2O_4$@PANI@Ag Heterogeneous Nanocatalyst for Degradation of Industrial Aqueous Organic Pollutants*, Journal of Materials Science & Technology 32 (2016) 134–141.

[15] Niéli Daffé Marcin Sikora Mauro Rovezzi Nadejda Bouldi Véronica Gavrilov Sophie Neveu, et al., *Nanoscale Distribution of Magnetic Anisotropies in Bimagnetic Soft Core–Hard Shell $MnFe_2O4$@$CoFe_2O_4$ Nanoparticles*, Advance Materials Interfaces 4 [22] (2017) 1700599.

[16] B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, Ramesh K. Guduru, R. Yuvakkumar*, "$MnCo_2O_4$ nanosphere synthesis for electrochemical applications."* Materials Science for Energy Technologies 2.1 (2019) 130-138.

[17] P. L. Meena, Sunita Pal, K. Sreenivas and Ravi Kumar, *Structural and Magnetic Properties of $MnCo_2O_4$ Spinel Multiferroic*, Advanced Science Letters 21 [9] (2015) 2760-2763.

[18] Esmaili L., Gholizadeh A., "*Effect of temperature and concentration of bismuth nitrate mole on structural, magnetic and photocatalytic*